云 南 植 物 研 究 2001，**23**（3）：357～362
Acta Botanica Yunnanica

雀舌黄杨的甾体生物碱*

邱明华，杨文胜**，**聂瑞麟**
（中国科学院昆明植物研究所，云南 昆明 650204）

摘要：从昆明植物园栽培的南方常见的园艺植物雀舌黄杨（*Buxus bodinieri* Lévl.）中得到了 5 **个新甾体生物碱成分雀舌黄杨碱** A－E（1－5），**通过波谱解析确定了化学结构。**
关键词：雀舌黄杨；甾体生物碱；雀舌黄杨碱 A－E
中图分类号：Q 946　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**0253－2700(2001)03－0357－06

Steroidal Alkaloids from *Buxus bodinieri*

QIU Ming－Hua，YANG Wen－Sheng＋，NIE Rui－Lin
（*Kunming Institute of Botany*，*Chinese Academy of Sciences*，Kunming 650204，China）

Abstract： Five new steroidal alkaloids have been isolated from *Buxus bodinieri* Lévl.， a common ornamental in South－China. On the basis of IR，UV，MS，NMR spectral analyses and chemical evidence，the chemical structure of these new steroidal alkaloids were deduced as：buxbodine A（1）（20α－ dimethylamino－9β，19－cyclo－4，4，14α－trimethy－5α－pregnane）；buxbodine B（2）（16β－hydroxy－20α－dimethylamino－9β，19－cyclo－4，4，14α－trimethy－5α－pregn－1（2）－en－3－one）；buxbodine C（3）（3β－dimethylamino－9β，19－cyclo－4，4，14α－trimethy－5α－pregn－6（7），17（20）－dien－16－one），buxbodine D（4）（3β－dimethylamino－20α－acetoxylamino－9β，19－cyclo －4，4，14α－trimethy－5α－pregn－6（7）－ene）and buxbodine E（5）（3（－dimethylamino－20α－amino －9β，19－cyclo－4，4，14α－trimethy－5α－pregn－6（7）－ene），respectively.
Key words： *Buxus bodinieri*；Steroidal alkaloids；Buxbodine A－E

雀舌黄杨（*Buxus bodinieri* Levl.）是黄杨科中常见的植物，长江以南各省均有分布，并常作为庭园观赏绿化植物。根叶有清热解毒、化痰止咳、祛风、止血的功能，是民间常用的草药。为了进行黄杨科常见植物化学成分的系统研究，我们对昆明植物园栽培的雀舌黄杨的生物碱成分作了分析，从中得到 5 **个生物碱成分，其结构未见报道，称之为雀舌黄杨碱** A、B、C、D **和** E（buxbodines A，B，C，D and E），**本文报道这些新生物碱的化学结构研究。**

雀舌黄杨碱 A（1），mp 191～193℃。MS **中出现分子离子峰** m/z 371（M^+），**结合**^{13}C NMR **和** DEPT **数据，可推出分子式为** $C_{26}H_{45}N$。MS **中基峰** m/z 72（100）**为** 20α－**二甲胺基**

---

* 基金项目：中国科学院"八五"重大项目资助专题
** 云南中医学院 91 级毕业生。
收稿日期：2000－07－24，2000－09－11 接受发表
作者简介：邱明华（1963－）男，云南人，研究员，主要从事植物化学和生物药的研究。

侧链的特征碎片（Kikuchi 等，1967）。其^{1}H NMR 谱中，有5个母核上的甲基信号，特征的19，21 – CH_3 信号为δ 0.915（3H，s），0.821（3H，d，J = 6.4 Hz），其它3个信号δ 1.082（3H，s），1.029（3H，s），0.971（3H，s）为28，29，30 – CH_3。一对特征的AB系统双峰出现在δ 0.557（1H，d，J = 4.2 Hz），0.778（1H，d，J = 4.2 Hz），为19 – CH_3 形成环丙烷在高场区出现。甲基单峰信号δ 2.177（6H，s）支持化合物中存在20 – NMe_2 基团；黄杨科生物碱从生源上看多为20α – NMe_2 取代，C – 20信号出现在δ 61.40，为20α – NMe_2 基团取代较为特征的化学位移，故C – 20的 NMe_2 取代为α构型。分析^{13}C NMR 数据，处在最低场的C – 20信号为δ 61.40（CH），肯定了化合物1中无其它含氧取代基，含氮取代基也没有双键存在。由此推断其化学结构为20α – 二甲胺基 – 9β，19 – 环 – 4，4，14α – 三甲基 – 5α – 孕甾烷（20α – dimethylamino – 9β，19 – cyclo – 4，4，14α – trimethy – 5α – pregnane）；命名为雀舌黄杨碱A（buxbodines A）。

雀舌黄杨碱B（2），mp 202 ~ 205℃。MS 中出现分子离子峰 m/z 399（M^+），结合^{13}C NMR 和 DEPT 数据，可推分子式 $C_{26}H_{41}O_2N$。IRν_{max} 3300，1658，1600 cm^{-1}的强吸收提示分子中有OH和α、β不饱和酮的存在。MS 中出现的基峰提示20α – NMe_2 侧链基团的存在，特征的甲基信号δ 0.899（3H，s），0.912（3H，d，J = 6.5Hz）为18，21 – CH_3，其它3个甲基信号δ 1.107（3H，s），1.147（3H，s），0.965（3H，s）为28，29，30 – CH_3 的信号。还出现一对烯氢质子的信号在δ 6.774（1H，d，J = 10 Hz），5.948（1H，d，J = 10 Hz），因双键与羰基共轭，故可能为1 – H，2 – H。其UVλ_{max} = 266.5 nm 的吸收证实α、β不饱和酮的存在。上述数据与文献（Choudhary 等，1987）中报道的 cyclobuxoviridine（6）的基本一致，所不同的是雀舌黄杨碱B的^{1}H NMR 中多了1个低场信号δ 4.405（1H，m），该峰的化学位移和峰形与矮陀陀胺碱B等的16β – OH 的偕氢16α – H 信号一致（邱明华等，1989），可推测化合物中有16β – OH 存在。分析雀舌黄杨碱B的^{13}C NMR 数据，α、β – 不饱和酮的一组信号δ 205.6（C = O），126.62（CH），153.58（CH）证实了$\triangle^{1(2)}$ – 3 – 酮部分结构的存在；低场信号δ 72.54（CH）及相邻碳的化学位移数据，支持16β – OH 的构型。因而可推定雀舌黄杨碱B（2）的化学结构为16β – hydroxy – cyclobuxoviridine，即16β – 羟基 – 20α – 二甲胺基 – 9β，19 – 环 – 4，4，14α – 三甲基 – 5α – 孕甾 – 1（2） – 烯 – 3 – 酮（16β – hydroxy – 20α – dimethylamino – 9β，19 – cyclo – 4，4，14α – trimethy – 5α – pregn – 1（2） – en – 3 – one）；命名为雀舌黄杨碱B（buxbodines B）。

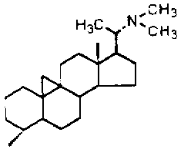
雀舌黄杨碱C（3），mp 150 ~ 154℃，MS 出现分子离子峰 m/z 381（M^+），结合^{13}C NMR 和 DEPT 可推出分子式 $C_{26}H_{39}NO$。MS 中基峰 m/z 84（100）及特征峰 m/z 71（60），58（88）等提示化合物3中有3 – 二甲胺基取代。^{1}H NMR 中，4个叔甲基信号δ 1.254（3H，s），0.804，1.029，0.796（3 × 3H，s），分别为19，28，29 – CH_3 信号。3β – NMe_2 甲基碳信号在δ 44.32，氢信号δ 2.325（6H，s），支持质谱推测；因为20β – NMe_2 甲基碳信号一般出现在δ 39.90，氢信号一般出现在δ 2.325（6H，s）的特征位置。特征的高场19 – CH_2 质子信号为δ 0.576（1H，d，J = 4.4 Hz），0.968（1H，d，J = 4.4 Hz）。一组烯氢质子信号δ 6.397（1H，brd），5.437（1H，brd）为$\triangle^{6(7)}$双键烯氢的特征信号。四重峰低场氢质子信号δ 6.614（1H，q，J = 7.3 Hz），为21 – CH_3 氢所裂分的烯氢信号，21 – CH_3 信号δ 1.940（3H，d，J = 7.3 Hz）及其偶合常数表明21 – CH_3 为$\triangle^{17(20)}$上烯甲基。而 UV λ_{max} = 241nm

及 IR ν_{max}：1718（C = O），1646（C = C）cm^{-1}，表明该化合物中具有$\triangle^{17(20)}$ – 烯 – 16 – 酮的 α、β – 不饱和酮的部分结构。与文献（Atta – ur – Rahman 等，1988）报道的（–）– E – cyclobuxaphylamine 数据比较，可知 20 – H 烯氢在母核外侧（E）与 16 – 酮基的氢接近，受其去屏敝作用而出现在 δ 6.614 的低场。而（–）– Z – cyclobuxphylamine 中的与 16 – 酮基异侧的 20 – H 则一般出现在 δ 5.78（1H，q，J = 7.5 Hz）。具有 3β – NMe_2 取代 C – 3 的化学位移一般出现在比 δ64 更低场的位置，而 3α – NMe_2 取代 C – 3 的化学位移一般出现在比 δ 61 左右，因而推定 3 – 位上取代基为 β 构型。分析雀舌黄杨碱 C（3）的^{13}C NMR 数据，$\triangle^{17(20)}$ – 烯 – 16 – 酮这个 α、β – 不饱和酮的一组数据为 δ 206.14（C = O），144.22（C），129.72（CH）；一组为 C – 6，C – 7 的烯碳信号 δ 129.72（CH），132.90（CH）；具 3β – NMe_2 取代的 C – 3 信号为 δ 71.57（CH）；均支持了上述推测，其它^{13}C NMR 数据也可指定如表 1。可知雀舌黄杨碱 C（3）的化学结构为 3β – 二甲胺基 – 9β，19 – 环 – 4，4，14α – 三甲基 – 5α – 孕甾 – 6（7），17（20） – 二烯 – 16 – 酮（3β – dimethylamino – 9β，19 – cyclo – 4，4，14α – trimethy – 5α – pregn – 6（7），17（20）– dien – 16 – one）；将其命名为雀舌黄杨碱 C（buxbodines C）。

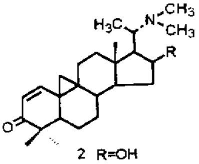
雀舌黄杨碱 D（4），mp 212 ~ 214℃。MS 出现分子离子峰 m/z 427（M^+ + 1），426（M^+）；结合^{13}C NMR 和 DEPT 数据，可推出分子式为 $C_{28}H_{46}N_2O$。MS 中还出现具有 3 – 二甲胺取代的特征碎片 m/z 84（基峰，100），71（33），58（60）；特别是黄杨科中生物碱在有 3 – NMe_2 取代时 A 环上碎裂的特征峰，肯定了该取代基的存在（Kikuchi 等，1967）。IRν_{max}：1630，1300 cm^{-1}提示化合物 4 中有酰胺存在。^{1}H NMR 中，3β – NMe_2 信号为 δ 2.316（6H，brs），支持 MS 的推测；4 个叔甲基出现在 δ 0.779（3H，s），0.973，1.013，0.820（3 × 3H，s）可分别指定为 18，28，29，30 – CH_3；21 – CH_3 信号在 δ 1.216（3H，d，J = 6.3 Hz）。高场 19 – CH_2 的特征信号为 δ 0.475（1H，d，J = 4.1 Hz），0.895（1H，d，J = 4.1 Hz）。C – 6（7）上烯氢质子的信号为 δ 5.292（1H，brd），5.877（1H，brd）。可知雀舌黄杨碱 D 的 A、B、C 环部分结构与化合物 3 基本一致。另有乙酰甲基信号 δ 1.956（3H，s）及仲胺 NH 质子信号 δ 4.036（1H，brd），提示分子中有乙酰仲胺基的部分结构。分析^1 C NMR 数据，A、B、C 环数据与雀舌黄杨碱 C 基本一致。一组乙酰基碳信号 δ 166.7（C = O），21.37（CH_3），支持了该化合物具有 20α – 乙酰胺基部分结构存在的推测。可知，雀舌黄杨碱 D（4）的化学结构为 3β – 二甲胺基 – 20α – 乙酰胺基 – 9β，19 – 环 – 4，4，14α – 三甲基 – 5α – 孕甾 – 6（7）– 烯（3β – dimethylamino – 20α – acetoxylamino – 9β，19 – cyclo – 4，4，14α – trimethy – 5α – pregn – 6（7）– ene）；将其命名为雀舌黄杨碱 D（buxbodines D）。

雀舌黄杨碱 E（5），mp194 ~ 197℃。MS 出现分子离子峰 m/z 385（M^+ + 1），384（M^+）；结合^{13}C NMR 和 DEPT 可推出分子式 $C_{26}H_{44}N_2$。MS 中出现 3 – NMe_2 取代基的特征碎片 m/z 84（基峰，100），71（25），58（70）。^{1}H NMR 中，3β – NMe_2 的信号 δ 2.371（6H，s）支持 MS 的推测；甲基信号 δ 0.796，0.969，1.065，0.844（4 × 3H，s），1.530（3H，d，J = 6.3 Hz），分别为 18，28，29，30 – CH_3 和 21 – CH_3。高场环丙烷亚甲基 19 – CH_3 的信号为 δ 0.478，0.904（2 × 1H，d，J = 4.4 Hz），5.863（1H，brd），6（7）位烯氢质子信

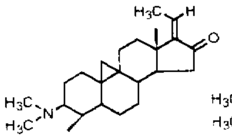
号为 δ 5.292（1H，brd）；这些数据与雀舌黄杨碱 D（4）基本一致；所不同的是该化合物没有出现 $COCH_3$ 中乙酰甲基信号，IR 也没有乙酰胺吸收。故推测为雀舌黄杨碱 E 为碱 D 的去乙酰化合物。为证明这一点，我们将化合物 5 常法乙酰化，得碱 E 乙酰化物的 IR 出现 ν_{max}：1632 cm^{-1} 等吸收，图谱形状与碱 D 极为相似。分析 ^{13}C NMR 数据，可指定如表 1。故雀舌黄杨碱 E（5）的化学结构为 20α – N – 去乙酰 – 雀舌黄杨碱 D（20α – N – deacetoxy – buxbodine D）；将其命名为雀舌黄杨碱 E（buxbodines E）。



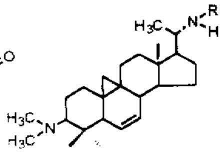
1



2 R=OH
6 R=H



3



4 R=COCH3
5 R=H

实验部分

熔点用四川大学科仪厂的 WC – 1 显微熔点仪测定，未校正。红外光谱（IR）用 Perkin – Elmer 577，IR – 450 型分光光度计测定．KBr 压片。UV 用 UV – 210A 分光光度计测定；旋光度用 JASCO DIP – 370 自动旋光仪测定。^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR、DEPT 谱用 Bruker AM – 400 超导核磁共振仪测定，内标 TMS，溶剂 $CDCl_3$，化学位移 δ。MS 用 Finnigan – 4510 型质谱仪测定，电子轰击（EI）：20eV。

薄层层析用 Merck 的 GF – 254，RP – 8，RP – 2 及青岛海洋化工厂的 GF – 254 等薄层层析板。柱层析用青岛海洋化工厂的硅胶（200 ~ 300 目），上海五四化学试剂厂的中性氧化铝（200 ~ 300 目）。

植物样品采于昆明植物园栽培的雀舌黄杨的茎叶部分，标本由冯国楣研究员鉴定。

将晾干粉碎的植物样品 4.6 kg，用 95% 乙醇提取 4 次，过滤，滤液减压浓缩得浸膏 1 044 g。然后加 30% 乙醇 3 000 mL 加热溶解，静置过夜，过滤，滤液用 1 000 mL 分次进行萃取，氯仿层浓缩后得浸膏 A 部分 10 g；水液用氨水碱化后氯仿萃取，氯仿层浓缩后得浸膏 B 部分 24 g。粗碱 A 和 B 部分经氧化铝和硅胶反复进行柱层析分离，得到生物碱雀舌黄杨碱 A（400 mg），B（300 mg），C（1 000 mg），D（400 mg）和 E（2 500 mg）；得率分别为 0.0087%，0.0065%%，0.022%，0.087% 和 0.054%。

表 1　雀舌黄杨碱 A－E 的 ^{13}C NMR 数据

Table 1 ^{13}C NMR Data of Buxbodines A－E（1－5）

No.	1	2	3	4	5
1	37.43	153.58	33.13	33.21	33.11
2	21.46	126.82	20.19	20.32	20.3
3	33.39	205.16	71.57	71.7	72.2
4	50.2	46.93	41.62	41.59	41.54
5	48.4	44.73	49.24	48.18	49.34
6	21.46	19.55	129.72	132.49	132.21
7	26.64	27.46	132.9	132.85	132.73
8	47.77	43.75	43.1	44.36	44.39
9	21.01	24.38	24.73	24.89	24.93
10	26.01	29.96	30.54	30.18	30.21
11	25.85	23.67	26.65	26.73	26.82
12	35.32	32.59	33.14	33.21	33.59
13	44.36	44.52	43.39	47.76	48.29
14	48.91	46.01	49.71	49.95	49.91
15	32.51	44.6	47.52	33.21	33.59
16	27.32	72.45	206.14	26.95	27.8
17	50.73	54.02	144.22	49.05	47.13
18	18.27	18.62	22.59	20.2	20.4
19	29.55	29.67	25.83	25.7	25.73
20	61.4	57.18	129.72	49.39	52.92
21	9.27	9.41	15.85	23.62	19.13
28	22.16	21.45	23.95	17.14	17.47
29	20.74	19.71	26.12	26.2	26.22
30	19.34	19.13	13.29	15.87	15.84
20－NMe_2	39.93	40.5			
3－NMe_2			44.32	44.36	44.39
OAc				167.76	
				21.37	

雀舌黄杨碱 A（1），$C_{26}H_{45}N$，**无色晶体**，mp 191～193℃。MS m/z（%）：371（M^+），370（M^+－H，1），84（10），73（36），72（base peak，100），58（9）。^1H NMR δ（$CDCl_3$）：2.177（6H，s，N－Me_2），1.029（3H，s，29－CH_3），1.082（3H，s，28－CH_3），0.971（3H，s，30－CH_3），0.915（3H，s，18－CH_3），0.821（3H，d，J＝6.36 Hz，21－CH_3），0.778，0.557（2×1H，ABq，J＝4.2 Hz，D＝88.4 Hz，19－CH_2）。^{13}C NMR **数据见表** 1.

雀舌黄杨碱 B（2），$C_{26}H_{41}NO_2$，**无色晶体**，mp 202～205℃。IRν_{max}^{KBr}：3300，2960，2940，2870，1658，1600，1450 cm^{-1}。UV λ_{max}:266.5（ε 8700）nm。MS m/z（%）：399（M^+，4），384（M^+－CH_3，2），328（M^+－side chain，1），73（22），72（[side chain]$^+$，base peak，100）。^1H NMR δ（$CDCl_3$）：6.774（1H，d，J＝10 Hz，1－H），5.948（1H，d，J＝10 Hz，2－H），4.405（1H，m，16－H），2.982（1H，m，20－H），1.147（3H，s，28－CH_3），1.107（3H，s，29

$-CH_3$)，0.965（3H，s，19 $-CH_3$），0.912（3H，d，J = 6.48 Hz，21 $-CH_3$），0.899（3H，s，18 $-CH_3$），1.332，0.767（2×1H，ABq，J = 4.4 Hz，D = 226 Hz，19 $-CH_2$）。^{13}C NMR **数据见表** 1。

雀舌黄杨碱 C（3），$C_{26}H_{39}NO$，**无色晶体**，mp 150~154℃。IRν_{max}^{KBr}：3040，2960，2860，1718，1646，1460，1435 cm^{-1}。UV λ_{max}：241 nm。MS m/z（%）：381（M^+，16），366（$M^+ - CH_3$，11），352（6），338（14），293（3），152（28），84（base peak，100），71（60），58（88）。^{1}H NMR δ（$CDCl_3$）：6.614（^{1}H，q，J = 7.3 Hz，C = C20 − H），6.397（^{1}H，brd，J = 9.80 Hz，6 − H），5.437（^{1}H，brd，J = 9.80 Hz，7 − H），2.325（6H，s，N $-Me_2$），1.940（3H，d，J = 7.3Hz，21 $-CH_3$），1.254（3H，s，18 $-CH_3$），1.029（3H，s，28 $-CH_3$），0.840（3H，s，29 $-CH_3$），0.796（3H，s，30 $-CH_3$），0.968，0.576（2×1H，ABq，J = 4.4Hz，D = 156.8 Hz，19 $-CH_2$）。^{13}C NMR **数据见表** 1。

雀舌黄杨碱 D（4），$C_{28}H_{46}N_2O$，**无色晶体**，mp 212 ~ 215℃。IRν_{max}^{KBr}：3400，3260，2940，2860，1630，1550，1450，1370 cm^{-1}。MS m/z（%）：427（M^+ + 1，8），411（M^+，4），383（$M^+ - COCH_3$，7），152（21），86（〔side chain〕$^+$，22），84（base peak，100），71（30），58（58），44（47）。^{1}H NMR δ（$CDCl_3$）：5.292（1H，brd，6 − H），5.877（1H，brd，7 − H），4.036（1H，brd，N − H），2.316（6H，brs，N $-Me_2$），1.956（3H，s，$COCH_3$），1.216（3H，d，J = 6.3 Hz，21 $-CH_3$），1.013（3H，s，28 $-CH_3$），0.973（3H，s，29 $-CH_3$），0.820（3H，s，30 $-CH_3$），0.779（3H，s，18 $-CH_3$），0.895，0.475（2×1H，ABq，J = 4.2 Hz，D = 168 Hz，19 $-CH_2$）。^{13}C NMR **数据见表** 1。

雀舌黄杨碱 E（5），$C_{26}H_{44}N_2$，**无色晶体**，mp 194 − 197℃。MS m/z（%）：385（M^+ + 1，8），384（M^+，7），369（$M^+ - CH_3$），341（M+ − side chain，8），152（22），84（base peak，100），58（70），44（〔side chain〕$^+$，78）。^{1}H NMR δ（$CDCl_3$）：5.863（1H，brd，7 − H），5.292（1H，brd，6 − H），3.283（2H，m，NH_2），2.371（6H，brs，N $-Me_2$），1.530（3H，d，J = 6.3 Hz，21 $-CH_3$），1.065（3H，s，28 $-CH_3$），0.969（3H，s，29 $-CH_3$），0.844（3H，s，30 $-CH_3$），0.796（3H，s，18 $-CH_3$），0.904，0.478（2×1H，ABq，J = 4.2 Hz，D = 170.4 Hz，19 $-CH_2$）。^{13}C NMR **数据见表** 1。**雀舌黄杨碱** E **常法乙酰化后，得到乙酰化物的** IR **数据与雀舌黄杨碱** D **的完全一致。**

〔参 考 文 献〕

邱明华，聂瑞麟，汪勋等，1989. **清香桂碱** D **和矮陀陀胺碱** A，B **的结构**〔J〕，**植物学报**，**31**（7）：535

Atta − ur − Rahman，Ahmed D，Choudhary M I，*et al*，1988. Chemical Constituents of *Buxus sempervirens*〔J〕. *Planta Medica*，**54**（2）：173

Choudhary M I，*et al*，1987. New alkaloids from *Buxus papilosa*〔J〕. *J Natural Products*；**50**（1）：84

Kikuchi T，Uyeo S，Nashinaga T，*et al*，1967. Pachysandra Alkaloids VII：Mass Spectra of Pachysandra Alkaloids〔J〕. *Yukugaku Zasshi*（*Japanese*），**87**：631